УДК 541.16:182

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО НАНОПОРОШКА ВОЛЬФРАМА В ВОЗДУХЕ

А.А. Громов, А.П. Ильин, В.И. Верещагин

Томский политехнический университет
E-mail: gromov@tpu.ru

Исследован процесс пассивирования и продукты последующего окисления в воздухе нанопорошка вольфрама (a_s~100 нм), полученного методом электрического взрыва проводников. Показано, что окисление наночастиц вольфрама в воздухе происходит в несколько последовательных стадий с участием низшего оксида W_3O. Продукты окисления нанопорошка W изучены с помощью электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа, просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Предложена схема химических процессов окисления наночастиц вольфрама в воздухе.

Введение

Известно, что металлические нанопорошки (НП), полученные с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП), имеют повышенную химическую активность в сравнении с порошками, синтезированными в равновесных условиях (испарение-конденсация, механохимический синтез, золь-гель методы и т.д.) [1]. Повышенная реакционная способность электровзрывных НП металлов связана с их метастабильностью и энергонасыщенностью: образование НП W при ЭВП происходит в сильно неравновесных условиях. ЭВП характеризуется длительностью процесса взрыва 1...10 мкс, температурой плазмы ~10^4 K, средней скоростью охлаждения частиц до 10^9 K/сек и удельной введенной в проводник энергией E/E_s~1 МДж/кг (E/E_s – отношение электрической энергии разрядного контура к энергии сублимации проводника) [2]. Электровзрывные металлические НП обладают повышенным содержанием металла в частицах [3]. Причины этого явления и механизм окисления частиц электровзрывного НП W являются основным предметом исследования данной работы. Формирование оксидных пленок на частицах происходит в процессе пассивации НП W медленным окислением воздухом непосредственно после их получения во взрывной камере. Литературные данные, касающиеся образования покрытий на поверхности наночастиц при пассивации, посвящены, в основном, активным металлам Al, Ti и Fe [4–6], в то же время механизм окисления компактного W изучен достаточно подробно [7–9]. В данной работе проанализированы особенности пассивации и последующего окисления электровзрывного НП W в воздухе.

Эксперимент

Получение НП W осуществлялось методом ЭВП с использованием установки УДП-4Г, сконструированной в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета и предназначенной для полупромышленного получения нанопорошков металлов. Характеристики установки УДП-4Г приведены в работе [10]. НП W был получен в аргоне (P=1,5 атм), при этом удельная введенная в проводник энергия составляла E/E_s=1,1. Напряжение, емкость и индуктивность разрядного контура составляли 22 кВ, 2,2 мкФ и 0,35 мкГн соответственно. Длина взрываемого отрезка проводника 37 мм, а его диаметр 0,2 мм. Частота взрывных импульсов 0,8 Гц.

Пассивация НП W. Непосредственно после получения порошков в установке УДП-4Г, стальной контейнер с собранным НП W (массой ~100 г после ~970 взрывов) был помещен в герметичный бокс, заполненный аргоном (концентрация воздуха ~0,1 об. %) при комнатной температуре. Порошок непрерывно перемешивался в течение 25 ч, при этом концентрация воздуха в пассивационном боксе поддерживалась постоянной.

Анализ пассивированного порошка. Дифференциально-термический анализ (ДТА) порошков осуществлялся с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey "Q-1500 D" (Венгрия) до 1300 °C в атмосфере воздуха. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился с использованием CuK_α-излучения на дифрактометре Rigaku "MAX-B" (Япония) в диапазоне углов 2θ = 30...120°. График распределения частиц порошка по размерам был получен с помощью анализатора Malvern Instruments "Mastersizer 2000" (Великобритания). Порошки предварительно суспендировались в этаноле и обрабатывались ультразвуком (200 Вт, 22 кГц) для разрушения агрегатов частиц в течение 15 мин перед проведением анализа. Просвечивающая электронная микроскопия порошков проводилась с помощью микроскопа Hitachi "H-8100" (Япония). Приготавливалась суспензия порошка в этаноле, которая затем высушивалась на воздухе перед проведением анализа. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) порошков проводилась с использованием приставки для сканирующего электронного микроскопа JEOL "JSM-6500 F" (Япония). Образцы порошков предварительно приклеивались на токопроводящую фольгу, затем на порошок напылялась пленка золота. Энергия связи электронов была определена по

стандартному пику C1s (284,5 эВ). Все результаты экспериментов были статистически обработаны.

Обсуждение результатов

Повышенное давление аргона при получении НП приводило к его адсорбции на поверхности частиц. Адсорбированный аргон предотвращает контакт частиц и их спекание в начальный момент до разгерметизации установки для извлечения порошка. В начальный момент после получения НП W содержал ~3...4 мас. % адсорбированных газов. Хотя энтальпия образования WO_3 относительно высока $\Delta H_f (WO_3)= -836$ кДж/моль, для электровзрывного НП W не наблюдалось саморазогрева в процессе пассивирования, как это имело место в случае НП Al ($\Delta H_f(Al_2O_3)= -837{,}5$ кДж/моль, что сравнимо с теплотой образования WO_3) [3]. Наиболее вероятной причиной отсутствия саморазогрева является образование на поверхности металлических частиц оксида с пониженными содержанием кислорода и энтальпией образования и его медленное дальнейшее доокисление до высшего оксида. Длительность периода пассивации для НП W составляла ~25 ч, что в два раза меньше, чем время, необходимое для пассивации алюминиевого НП [3]. Окончание периода пассивации определялось по прекращению реакции с воздухом (отсутствие падения давления газовой смеси (Ar+0,1 об. % воздух) в пассивационном боксе).

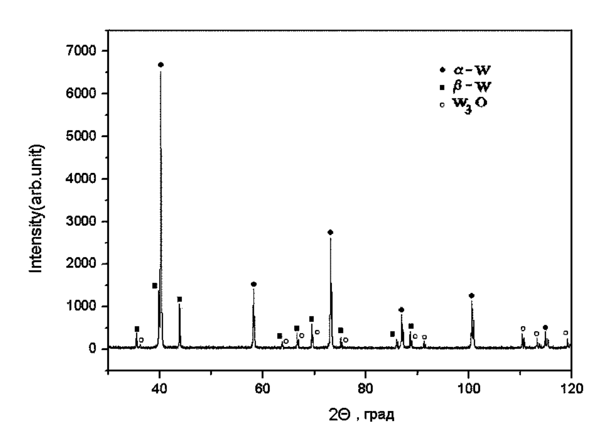


Рис. 1. *Результаты РФА НП W (CuK_α-излучение, λ=1,54056 нм)*

По данным РФА (рис. 1), частицы пассивированного НП W содержат 3 фазы: α-W, β-W и W_3O. Образование β-W является особенностью для НП W, полученного методом ЭВП. β-W имеет пониженную плотность (19,1 г/см^3) в сравнении с α-W (19,3 г/см^3). В соответствии с данными Д.В. Тихонова [11], наиболее мелкая фракция электровзрывного НП W содержит более высокую концентрацию β-W (по данным РФА). В работе [11] НП W (образец был получен при E/E_s = 0,49) был разделен на 3 фракции с удельной площадью поверхности S_{sp}=15,4 м^2/г, 2,8 м^2/г и 0,7 м^2/г соответственно. Концентрация β-W в наиболее мелкой фракции составляла 43 мас. %. Образец, имеющий удельную площадь поверхности S_{sp}=2,8 м^2/г, содержал следы β-W, а образец с самой низкой дисперсностью состоял полностью из α-W. Возможная причина такого распределения β-W в порошках различных фракций – более высокая скорость охлаждения мелкой фракции во время взрыва и стабилизация кристаллической решетки с пониженной рентгеновской плотностью.

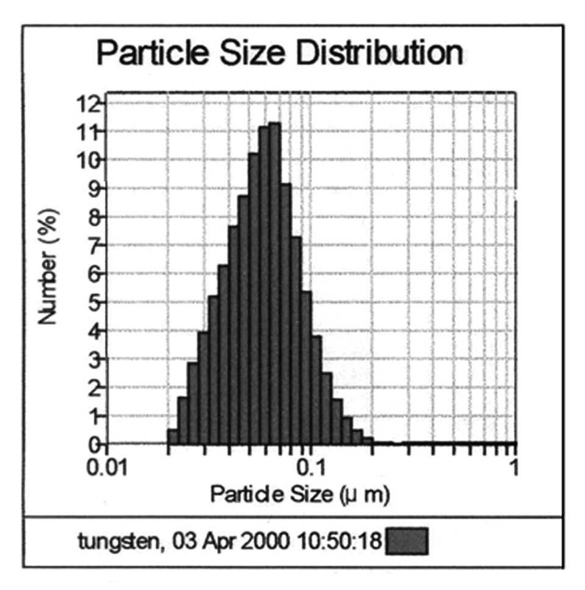


Рис. 2. *Распределение частиц по размерам для НП W*

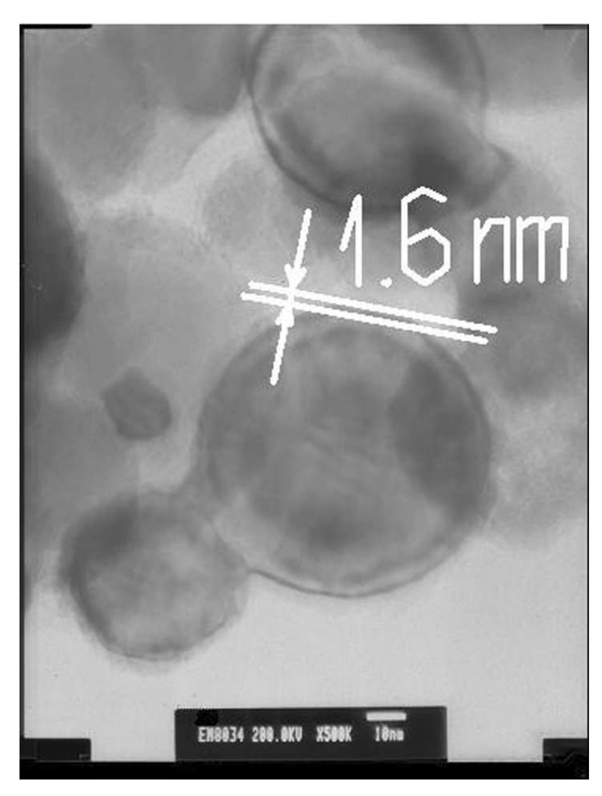


Рис. 3. *Микрофотография НП W, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа*

Рефлексы W_3O, зафиксированные на рентгенограмме (рис. 1) принадлежат, вероятно, поверхностному пассивирующему оксидному слою. Но по данным РФЭС (анализируемая поверхность порошка ~4000 мкм^2), содержание кислорода в поверхностном слое было выше, чем для W_3O (массовое отношение [W]/[O]=34,5). Расчет по данным РФЭС показал, что состав поверхностного слоя близок к $WO_{1,6}$ (отношение [W]/[O]=7,1), т.е. содержание кислорода в оксиде несколько меньше, чем для WO_2 (отношение [W]/[O]=5,8). По-видимому, хорошо окристаллизованный оксид W_3O покрывает наиболее мелкую фракцию частиц, а более крупные частицы покрыты аморфным оксидным слоем, молекулярный состав которого близок к WO_2.

Пассивированный НП W имеет относительно узкое распределение частиц по размерам в диапазоне 0,02...0,2 мкм с максимумом 0,06 мкм (рис. 2), что согласуется с фотографиями, полученными с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 3). Форма частиц НП W близка к сферической с гладкой поверхностью. Расчетная толщина оксидной оболочки составляет 0,8 нм для частиц с a_s~79 нм (вычислено исходя из значения S_{sp}=3,9 м^2/г и содержания металлического вольфрама 95,5 мас. % в пассивированном НП), что значительно меньше реальной толщины (1,6 нм, рис. 3).

На рис. 4 представлены кривые ДТА и ТГ, полученные при неизотермическом нагреве НП W (15 °С/мин) в воздухе до 1300 °С. Десорбция газов (снижение массы на 2,2 % по ТГ кривой) наблюдалась при нагревании НП W от комнатной температуры до 280 °С. Экзотермический пик на ДТА-кривой начинается с самого начала нагревания (рис. 4). Возможно, десорбция газов сопровождается окислением, как и в случае НП Al [12]. С 280 °С начинается первая стадия интенсивного окисления НП W и продолжается до 360 °С (увеличение массы на кривой ТГ и экзоэффект на кривой ДТА). Среднемассовая скорость окисления образца на первой стадии интенсивного окисления по поглощению O_2 составляет 0,6 мг O_2/мин. Количественный РФА позволил определить состав окисленного после 1 стадии порошка: α-W (81,0 мас. %) и W_3O (19,0 мас. %). Эта стадия окисления соответствует реакции наиболее мелкой фракции НП W с кислородом, что согласуется с данными РФА: β-W полностью окисляется (рефлексы β-W исчезают). Вторая стадия окисления W продолжается до 540 °С (рис. 4). Среднемассовая скорость окисления на второй стадии 1,1 мг O_2/мин. В конечных продуктах окисления до 740 °С присутствует фаза WO_3, и не был найден металлический W. Содержание металлического W в исходных нанопорошках, вычисленное по ТГ кривой составило 95,5 мас. %. Продукты полного окисления НП W состояли из лимонно-желтого WO_3, сублимация которого начинается при 1020 °С (уменьшение массы по ТГ кривой). Для компактного WO_3 температура сублимации ниже (T_{subl}=900 °С) [7]. Плавление WO_3 происходит в данном случае при значительно более низкой температуре (1140 °С, рис. 4), чем для компактного WO_3 (1473 °С).

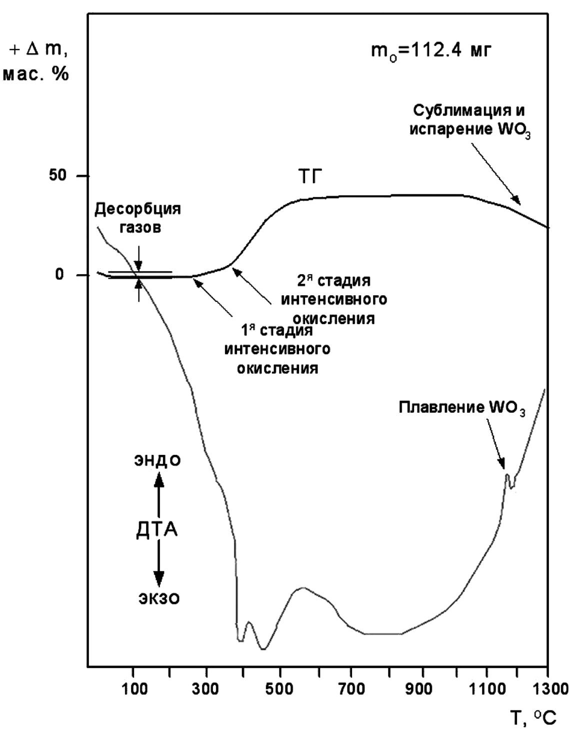


Рис. 4. Результаты ДТА НП W: скорость нагрева 15 °С/мин, эталон α-Al_2O_3



Рис. 5. Процессы НП W при нагревании в воздухе

Таким образом, химические процессы при окислении электровзрывного НП W, следующие (по данным ДТА-ТГ и РФА), рис. 5.

Для исследования термостабильности НП W к окислению влажным воздухом, что интересно с точки зрения практики, мы нагревали порошок в условиях 70 % влажности до 60 °С и 120 °С в течение 24 ч. В таких условиях содержание металла при

нагревании снижается: при выдержке в условиях 70 % влажности в течение 24 ч при 60 °С в порошке осталось 95,3 мас. % металлического вольфрама, а при 120 °С – 92,5 мас. %.

Заключение

Металлические частицы НП W, полученные методом ЭВП, имеют сферическую форму, гладкую поверхность и диаметр менее 0,2 мкм. Взрыв вольфрамового проводника приводит к формированию фазы β-W в наиболее мелких частицах наряду с α-W. Толщина оксидной пленки на частицах НП W составляет ~2 нм. Оксидный слой НП W представляет собой фазу кристаллического W_3O для наиболее мелкой фракции порошка и близок к аморфному WO_2 для больших частиц. НП W удерживает на своей поверхности до 4 мас. % адсорбированных газов. Температура начала интенсивного окисления на воздухе для НП W – 280 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ilyin A., Gromov A., An V., Faubert F., de Izarra C., Espagnacq A., Brunet L. Characterization of Aluminum Powders I. Parameters of Reactivity of Aluminum Powders // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2002. — V. 27. — Is. 6. — P. 361—364.
2. Kwon Y.S., Jung Y.H., Yavorovsky N.A., Ilyin A.P, Kim J.S. Ultrafine metal powders by wire electrical explosion // Scripta Mater. — 2001. — V. 44. — P. 2247—2251.
3. Kwon Y.S., Gromov A.A., Ilyin A.P., Rim G.H. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires // Appl. Surf. Sci. — 2003. — V. 211. — Is. 1—4. — P. 57—67.
4. Жигач А.Н. и др. Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // Химическая физика. — 2002. — Т. 21. — № 4. — С. 72—78.
5. Vergara L.I., Passeggi M.C.G., Mendoza S.M., Ferron Jr.J. Passivation and temperature effect on the oxidation process of titanium thin films // Surf. Sci. — 2002. — V. 507—510. — P. 825—831.
6. Roosendaal S.J., Bakker J.P.R, Vredenberg A.M., Habraken F.H.P.M. Passivation of iron by oxidation in H_2O and O_2/H_2O mixtures // Surf. Sci. — 2001. — V. 494. — P. 197—205.
7. Agte C., Vacek I. Wolfram a Molybden. — Praha: SNTL, 1954. — 284 p.
8. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. Г.С. Петелиной и С.И. Троянова. М.: Мир, 1969. — 344 с.
9. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1965. — 265 с.
10. Ushakov V.Ya., Ilyin A.P., Nazarenko O.B., Tichonov D.V., Yablunowskii G.V. Ultrafine Powders Produced With Wire Electrical Explosion (Production and Properties) // The First Korea-Russian Intern. Symp. on Sci. and Tech.: Proc. — Ulsan, 1997. — P. 167—171.
11. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 2000. — 202 с.
12. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37. — № 4. — С. 58—63.

УДК 621.762